

① RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication : 2 771 411
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

⑫ N° d'enregistrement national : 97 14937

⑤ Int Cl⁶ : C 07 C 327/22

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫ Date de dépôt : 27.11.97.

③ Priorité :

④ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 28.05.99 Bulletin 99/21.

⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦ Demandeur(s) : ELF ATOCHEM SA Société anonyme
— FR.

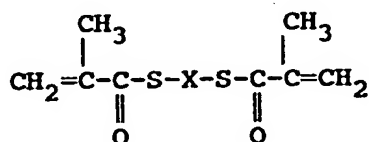
⑦ Inventeur(s) : ESCH MARC et RIONDEL ALAIN.

⑦ Titulaire(s) :

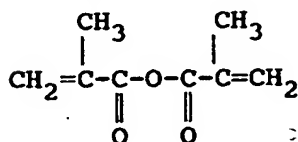
⑦ Mandataire(s) : CABINET CHAILLOT.

⑤ PROCÉDE DE FABRICATION DE BISTHIOESTERS.

⑤ Ce procédé de fabrication du bisthioester de formule
(I):



dans laquelle X représente $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$; ou $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$,
est caractérisé par le fait que l'on fait réagir l'anhydride
méthacrylique



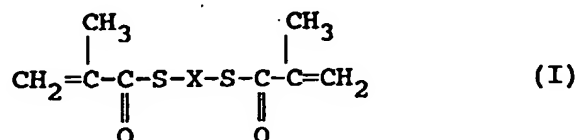
avec un dimercaptan de formule (II):
 HS-X-SH
dans laquelle X est tel que défini ci-dessus, la réaction
étant avantageusement conduite en présence d'une résine
échangeuse d'ions cationique sous forme H^+ comme cata-
lyseur.

FR 2 771 411 - A1



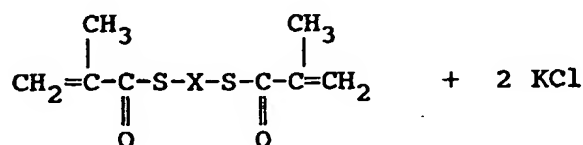
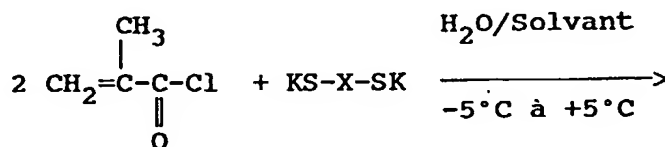
PROCÉDÉ DE FABRICATION DE BISTHIOESTERS

La présente invention porte sur un procédé de fabrication de bisthioesters représentés par la formule (I) :



dans laquelle X représente $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ou $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$.

De façon classique, on prépare les composés de formule (I) dans laquelle X représente $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ou $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ décrits dans EP-B-273 661, en faisant réagir ensemble l'éthane dithiol ou le sulfure de dimercaptoéthyle respectivement, ou le sel de potassium correspondant, et le chlorure de méthacryloyle selon la réaction :



Cette voie de synthèse présente plusieurs inconvénients :

- (1) le chlorure de méthacryloyle est indisponible à l'échelle industrielle ;
- (2) le procédé est polluant car générant des effluents aqueux de KCl ;

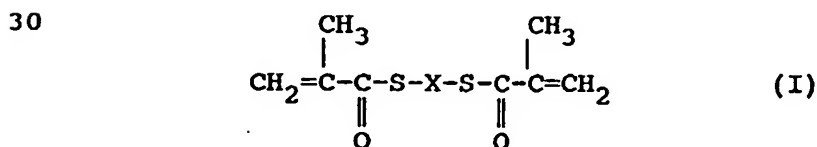
- (3) l'instabilité chimique du chlorure de méthacryloyle nécessite sa redistillation avant utilisation pour éliminer une impureté constituée par un composé cyclique résultant de la réaction entre deux molécules de chlorure de méthacryloyle au stockage.

Dans le brevet américain US-A-5 384 379, est décrite une voie de synthèse des composés (I) à partir d'anhydride méthacrylique et du sel de potassium du dimercaptan correspondant en milieu solvant (tel que le méthyl t-butyl éther). Cette méthode a été reproduite au laboratoire : des problèmes de décantation ont été rencontrés, assortis d'un rendement moyen, dû essentiellement à une conversion insuffisante des produits de départ.

- FR-A-2 269 523 décrit la synthèse de thiolesters à insaturation alpha, bêta, par la réaction d'un chlorure, fluorure, bromure ou anhydride d'acide carboxylique à insaturation alpha, bêta, avec un mercaptan, en présence d'un catalyseur choisi notamment parmi les halogénures de métaux de transition (Ti, V, Cr, Mn, Zr, ...) et les fluorures de bore et d'antimoine (SbF₃, BF₃). Ces catalyseurs posent le problème de traitement post-réactionnel des résidus métalliques lourds.

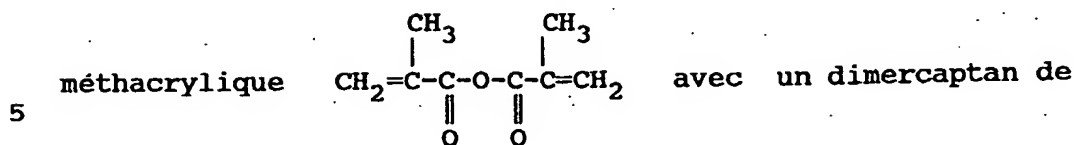
La Société déposante a développé un nouveau procédé de fabrication des composés de formule (I) qui permet de s'affranchir de tous les inconvénients décrits ci-dessus.

La présente invention a en effet pour objet un procédé de fabrication du bisthioester de formule (I) :



- dans laquelle X représente -CH₂CH₂-S-CH₂CH₂- ; -CH₂CH₂- ; ou -CH₂CH₂CH₂-,

caractérisé par le fait que l'on fait réagir l'anhydride



formule (II) :



dans laquelle X est tel que défini ci-dessus,

Conformément à un mode de réalisation préféré, on conduit la réaction en présence d'une résine échangeuse d'ions cationique sous forme H^+ comme catalyseur.

15 On utilise alors la résine échangeuse d'ions sous forme H^+ comme catalyseur à raison notamment de 2 à 15% en poids par rapport au poids total de l'anhydride méthacrylique et du dimercaptan de formule (II). Des résines intéressantes sont celles obtenues en sulfonant un

20 copolymère de styrène et de divinylbenzène.

Le rapport molaire anhydride méthacrylique/dimercaptan de formule (II) se situe notamment dans la plage de 1,8 à 2,2.

25 Le procédé selon la présente invention est avantageusement conduit à une température de 35 à 80°C.

L'anhydride méthacrylique est avantageusement mis en oeuvre en étant stabilisé par un stabilisant tel que le bis tertiobutyl hydroxytoluène.

30 L'exemple suivant illustre la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLE

Dans un ballon tricol, on charge :

- 6 g de la résine H^+ commercialisée sous la marque "Amberlyst" 15 ;
- 35 - 70,1 g d'anhydride méthacrylique stabilisé à 20 000 ppm de bis tertiobutyl hydroxytoluène.

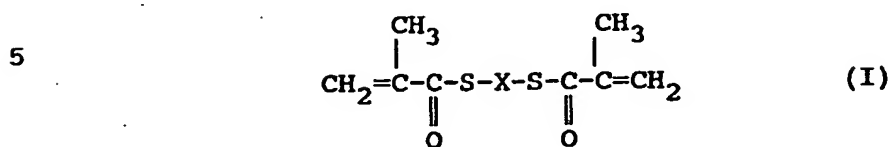
L'ensemble est porté à 60°C sous bullage d'azote. On introduit alors en 30 minutes 38,5 g de sulfure de dimercaptoéthyle. L'évolution de la réaction est suivie en chromatographie en phase gazeuse. Après 17 heures de
5 réaction, tout l'anhydride méthacrylique engagé a disparu. Le milieu réactionnel est refroidi jusqu'à la température ambiante, et il est filtré.

Après distillation du filtrat sous pression réduite pour éliminer l'acide méthacrylique, on obtient le
10 bisthioester recherché avec 85% de rendement et une pureté de 90%.

On peut également éliminer l'acide méthacrylique par neutralisation à la soude.

REVENDICATIONS

1 - Procédé de fabrication du bisthioester de formule (I) :



dans laquelle X représente $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$; ou $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, caractérisé par le fait que l'on fait réagir l'anhydride

méthacrylique $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad \quad | \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \parallel \qquad \qquad \quad \parallel \\ \text{O} \qquad \qquad \quad \text{O} \end{array}$ avec un dimercaptan de

formule (II) :



dans laquelle X est tel que défini ci-dessus.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction en présence d'une résine échangeuse d'ions cationique sous forme H^+ comme catalyseur.

3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que l'on utilise la résine échangeuse d'ions sous forme H^+ comme catalyseur à raison de 2 à 15% en poids par rapport au poids total de l'anhydride méthacrylique et du dimercaptan (II).

4 - Procédé selon l'une des revendications 2 et 3, caractérisé par le fait que l'on choisit la résine échangeuse d'ions parmi celles obtenues en sulfonant un copolymère de styrène et de divinylbenzène.

5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que le rapport molaire anhydride méthacrylique/dimercaptan (II) se situe dans la plage de 1,8 à 2,2.

5 6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait qu'il est conduit à une température de 35 à 80°C.

10 7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que l'anhydride maléique est mis en oeuvre à l'état stabilisé.

